

charakteristische Unterschiede, so daß die Methode zur Unterscheidung der Polymeren herangezogen werden kann. Es ist aber nicht möglich, aus der Struktur der Bruchstücke auf den Bau der Polymeren zu schließen.

Mischt man den Polymeren geringe Mengen saurer Agentien zu und führt dann eine Pyrolyse bei 500 °C mit anschließender gaschromatographischer Analyse durch, so erhält man erheblich einfachere Chromatogramme. Es treten nur noch wenige Bruchstücke auf, die leicht identifiziert und auf die Struktur der Polymeren zurückgeführt werden können. Die wichtigsten Pyrolyseprodukte des Polytrioxans sind Formaldehyd, Trioxan und Tetroxan, während aus dem Copolymerisat von Trioxan und Äthylenoxid vornehmlich Formaldehyd, 1,3-Dioxolan, Trioxan, 1,3,5-Trioxepan, Diäthylenglykolformal und Tetroxan entstehen. Bei der Pyrolyse in Gegenwart eines sauren Agens werden demnach die Acetalbindungen katalytisch gespalten, während die Ätherbindungen erhalten bleiben. Eine quantitative Auswertung der Chromatogramme erlaubt die Bestimmung des Äthylenoxidgehaltes im Copolymerisat aus Trioxan und Äthylenoxid und des Verhältnisses von Mono-, Di- und Trioxyäthylen-Einheiten in Polymeren.

Bestimmung der molekularen Uneinheitlichkeit von Polymeren durch Gel-Permeations-Chromatographie

M. J. R. Cantow, R. S. Porter und J. F. Johnson,
Richmond, California (USA)

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gestattet die rasche Bestimmung der molekularen Größenverteilung von Polymeren. Es handelt sich um eine Säulen-Chromatographie, bei der die stationäre Phase von einem heteroporösen, gequollenen Netzwerk gebildet wird, dessen Permeabilität über mehrere Größenordnungen variiert. Eine flüssige Phase mit dem gelösten Polymeren wird durch das Gel gegeben, wobei die Polymermoleküle in alle Teile des Netzwerkes diffundieren, die ihnen nicht aufgrund ihrer Größe versperrt sind. Folglich dringen die kleineren Moleküle des Gelösten tiefer ein und werden länger in der Säule zurückgehalten als die größeren Moleküle.

Ein käufliches GPC-Instrument (Waters) mit einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat als stationärer Phase wurde benutzt, um Polyisobutylene mit breiten und engen Molekulargewichtsverteilungen zu untersuchen. Die mittleren Molekulargewichte der Präparate lagen zwischen 2000 und 10⁶. Ein Programm für elektronische Rechenmaschinen wird beschrieben, das die Versuchsergebnisse rasch auswertet. Eingangsinformationen sind Elutionsvolumen (als Maß für die Molekülgröße) und Anzeige des registrierenden Refraktometers (als Maß für die Menge des Polymeren). Diese Daten werden numerisch integriert, und die Elutionsvolumina werden mit einer Eichkurve in Molekulargewichte umgewandelt. Zwei Methoden zur Aufstellung derartiger Eichkurven werden beschrieben. Die Ausgangsgrößen des Rechenprogramms sind kumulative und differentielle Molekulargewichtsverteilungen sowie Werte für M_n , M_v , M_w , M_z und M_{z+1} . Unter Benutzung dieser Mittelwerte werden die konventionellen Uneinheitlichkeiten nach der Definition von G. V. Schulz berechnet und tabelliert. Weiterhin werden die Standardabweichungen der differentiellen Häufigkeits- und Massenverteilung erhalten. Die Vorzüge dieser Größen zur Charakterisierung einer Molekulargewichtsverteilung durch nur einen Parameter werden diskutiert. Für den Zusammenhang zwischen nicht-Newton'schem Viscositätsverhalten und der Breite der Molekulargewichtsverteilung wurde eine gute Korrelation mit Hilfe der Standardabweichung erreicht.

Elasto-Osmometrie

J. van Dam, Delft (Holland)

In der Elasto-Osmometrie werden Spannungsänderungen eines gestreckten und gequollenen Streifens vernetzten Silicongummis bei konstanter Länge gemessen. Diese Spannungs-

änderungen sind die Folge einer Entquellung des Streifens, wenn das reine Lösungsmittel durch eine Polymerlösung ersetzt wird. Das Quellungsgleichgewicht stellt sich in 10–15 Minuten ein. Die dabei auftretende Spannungsänderung ist eine Funktion des chemischen Potentials des Lösungsmittels und damit des Zahlenmittels des Molekulargewichtes und der Konzentration des gelösten Polymeren:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_{c=0} = BRT/\overline{M}_n$$

B ist eine vom verwendeten Kautschuk und vom Lösungsmittel abhängige Konstante.

Die Methode ergibt gute Resultate für Polystyrol und Polyvinylacetat in Toluol und für Cellulosetriacetat in Dioxan, vorausgesetzt, daß das Molekulargewicht größer als 5000 ist. Die obere Grenze liegt bei einem Molekulargewicht von etwa 150000 mit einer Genauigkeit von 10%.

Kinetik und Molekulargewichtsverteilungen bei anionischen Polymerisationen in schwach solvatisierenden Lösungsmitteln

R. V. Figini, Mainz

Bisherige Untersuchungen der Reaktionskinetik und der Molekulargewichtsverteilungen bei anionischen Polymerisationen wurden mit Natrium-Naphthalin als Initiator und in relativ stark solvatisierenden Lösungsmitteln durchgeführt [1–3]. Mit der Absicht, eine genauere Analyse der Molekulargewichtsverteilungen zu ermöglichen, haben wir Cumyl-natrium als Initiator gewählt, da dieses bei der Anlagerung des Monomeren eine nur monoaktiv wachsende Kette bildet. Um gleichzeitig den Einfluß des Dissoziationsvermögens des Lösungsmittels auf die Reaktionsfähigkeit des ionischen Kettenendes zu prüfen, wurde als Lösungsmittel Cumylmethyläther verwendet. Der Unterschied der Dielektrizitätskonstante (3,7) gegenüber denen von Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran (7,4 bzw. 5,5 bei 25 °C) ließ für Cumylmethyläther ein geringeres Solvatisierungsvermögen erwarten.

Die kinetische Analyse ergab eine Monomeranlagerung nach der ersten Ordnung wie bei den früher untersuchten Systemen und eine erwartungsgemäß geringere Wachstumskonstante von ca. 1 l·Mol⁻¹·sec⁻¹ bei –20,5 °C, die nur wenig von der Initiatorkonzentration abhängt. Die Abhängigkeit verschwindet ganz bei Zugabe von Elektrolyt (Natrium-tetraphenylborat). Das mittlere Molekulargewicht wächst während der Polymerisation proportional mit dem Umsatz. Die Molekulargewichtsverteilungen der ohne Elektrolyt hergestellten Polymere weichen von einer Poisson-Funktion stark ab. Bei Zugabe von Elektrolyt verringert sich die Breite der Verteilung derart, daß der Unterschied zu einer Poisson-Funktion sehr klein wird.

Die Befunde werden an Hand des Zweiwegwachstumsmechanismus [1–3] interpretiert, wobei als Reaktionsträger für die Monomeranlagerung freie Anionen oder Ionenpaare angenommen werden. Die aus dieser Vorstellung theoretisch mit der Momentmethode [4] abgeleiteten Molekulargewichtsverteilungen stimmen mit den experimentellen Befunden innerhalb der Fehlergrenze überein. Damit ist ein unabhängiger Beweis für das angenommene Reaktionsschema gegeben.

[1] H. Hostalka, R. V. Figini u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 71, 198 (1964); R. V. Figini, H. Hostalka, K. Hurm, G. Löhr u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. N.F. 45, 269 (1965); H. Hostalka u. G. V. Schulz, ibid. 45, 286 (1965).

[2] W. K. R. Barnikol u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 68, 211 (1963); 86, 298 (1965); Z. physik. Chem. N.F. 47, 89 (1965).

[3] D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid u. M. Szwarc, Polymer 5, 54 (1964); J. physik. Chem. 69, 612 (1965).

[4] R. V. Figini, Makromolekulare Chem. 71, 193 (1964); R. V. Figini, unveröffentlichte Ergebnisse.